

実験技術

SPring-8・BL40XUにおける時分割 X 線回折測定技術

岡 俊彦, 井上 勝晶, 八木 直人

勸高輝度光科学研究センター*

Time-Resolved X-ray Diffraction Technique at SPring-8 BL40XU

Toshihiko OKA, Katsuaki INOUE and Naoto YAGI

SPring-8/JASRI

SPring-8 BL40XU is designed to use high flux X-ray. On this basic concept, the fundamental radiation of the helical undulator is used as a quasi-monochromatic X-ray beam, and the monochromator is eliminated. The flux at the experimental hutch is about 10^{15} photons/sec at 12.4 KeV. Using the high flux X-ray, we constructed a micro-second X-ray diffraction measurements system. In the system, a short X-ray pulse is exposed on a sample, which is in a reaction process, to measure a diffraction of an intermediate state. The highest time-resolution of the system in present state is 5.3 micro-second. We also report sub-millisecond time-resolved measurement technique with a high frame rate CCD camera.

生体試料を用いた放射光施設での時分割測定は、小角回折・散乱を用いた筋肉、蛋白質溶液の研究、白色ラウエ法を用いた蛋白質結晶構造解析などで行われ、多くの成果をあげている。時分割測定を行う場合に問題となる点はいくつかあるが、X線強度の不足もそのひとつである。SPring-8のBL40XUは、高フラックスビームラインと名づけられていることから分かるように、大強度のX線を得るようにデザインされている^{1,2)}。2000年前期からの共同利用開始以降、その強いX線を利用して、時分割測定、蛍光分析³⁾、スペックル測定、など様々な領域で先端的な研究がなされてきている。ここではおもに生体試料を対象にした時分割X線回折測定のシステムを中心に報告する。

1. ビームラインの概要

BL40XUは高フラックスX線を得るために作られたビームラインである。その大きな特徴は、挿入光源にヘリカルアンジュレーターを用いていること⁴⁾、モノクロメーターを設置していないことにある^{1,2)}。ヘリカルアンジュレーターは一次光として7.6 KeVから16.5 KeVのX線が得られる。ヘリカルアンジュレーターからの放射光は放射軸上では一次光のみが強く観察され、高調波は軸外に放射

される。フロントエンドスリットで放射軸付近のみに光を制限すれば、一次光のみを光学ハッチに通して、準単色（もしくは準白色）として利用できる。この光を2枚の全反射ミラーにより高調波をさらに除去した上で集光する。上流から、70 cmの水平集光ミラー、40 cmの垂直集光ミラーという順でおかれている。2枚のミラーはともにシリコン単結晶の母材を持つ。40 cmの垂直集光ミラーはロジウムコートで4 mradの視射角で下はねとなっているが、70 cmの水平集光ミラーは3 mradの視射角で、コート材はロジウム、ニッケルと母材のシリコンの3種類から選べる。10 KeV程度までのエネルギーは領域ではシリコンを、それ以上のエネルギーではニッケル、またはロジウムを用いる。このことにより高調波（特に二次光）をほぼ完全に除去でき、一次光のみを利用できる。ミラーをはねてきた光が、2組のスリットにより整形されたのち、実験ハッチに導かれる。モノクロメーターを用いないことにより、得られるX線のエネルギースペクトルは12.4 KeVのとき半値で1.8%程度の広がりをもつ（Fig. 1）。また高調波は除去できていることも分かる。実験ハッチでのX線フォトン数は12.4 KeVで1秒あたり 10^{15} 個に達する¹⁾。この値は、挿入光源からの光をモノクロメーターを用いて

* 勸高輝度光科学研究センター 放射光研究所利用研究促進部門Ⅱ
〒679-5198 兵庫県佐用郡三日月町光都 1-1-1
TEL: 0791-58-0802 (ext.3343) FAX: 0791-58-2512 E-mail: oka@spring8.or.jp

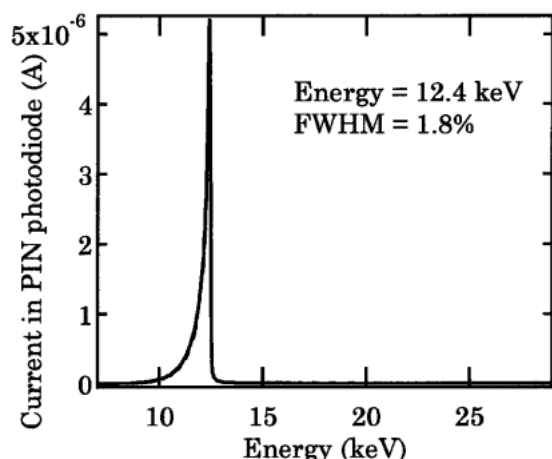


Figure 1. Measured energy spectrum of the helical undulator radiation. The gap of insertion device was 14.3 mm. Only a peak of the fundamental energy was observed because higher harmonics were cut off with two mirror.

単色化しているビームラインより2~3桁程度強いものとなっている。ビームサイズはミラーにより集光した場合、垂直40 μm 、水平250 μm 程度である¹⁾。フロントエンドスリットを全開にした場合、エネルギー分解能は5%程度とさらに悪くなるが、より強いX線が得られる⁴⁾。

2. マイクロ秒時分割実験技術

サブミリ秒以上の時間分解能で二次元検出器を用いてX線回折を測定する場合、可能な方法は二通りある。一つはイメージンテンシファイア付きの検出器でゲートをかける方法である。もう一つはX線を時間幅の短いパルスにして試料に照射する方法である。両方とも反応中の試料の一時間点の状態を観測することになる。前者に関しては、ほとんどの検出器では短いゲートはかけられないかゲート機構そのものが無い。また短いゲートをかけられたとしても余分なX線の照射は試料の損傷を招くことになる。したがって後者の方法が必須となる。そこで幅の短いX線パルスを作成し回折測定を行うシステムをBL40XUに構築した。

このシステムを使用した測定の順序は次のようになる。試料の反応をパルスレーザーなどにより開始し、t秒後に試料に短い時間幅のX線パルスを照射し回折を測定する。必要であれば、tを変更する、試料の条件を変更する、もしくは同じ条件で測定を繰り返しデータを積算することなどにより、一組のデータとする。このような測定の利点は次のようなものとなる。まず、測定の時間分解能はレーザーなどの反応開始トリガまたはX線パルスの時間幅になり、検出器の読み出し速度などにはよらない。X線だけを考えた場合、その時間幅は最高でシングルパンチの時間幅、100ピコ秒程度となる。このような測定系には安定して反応が繰り返す試料が望ましい。一度の反応測定

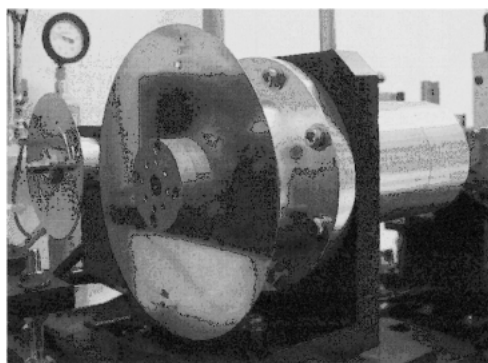


Figure 2. A photograph of the fast (this side) and slow rotating shutter. The rotating shutters are in the air. Rotating disks are made from stainless steel.

でデータになるようなものは反応が繰り返す必要がないが、一回に一時間点しか測定できないことを考えるとあまり現実的ではない。しかし試料の交換が簡便にできる系では測定は不可逆的な反応でも可能であろう。また時間幅の短い反応開始トリガも必要となる。マイクロ秒以上の時間分解能での測定を考えた場合、トリガとしてはパルスレーザーが適当である。これらの点を考慮すると、試料として光を反応に利用する系が適していると考えられる。

X線パルスは回転シャッターと高速シャッターの組み合わせによって作られる。回転シャッターは高速のものとして低速のもの二つがあり、ともに大気中におかれている。時間幅の異なるX線パルスを作るために、両方の回転シャッターのステンレス製の円盤に内側から大、中、小のスリットが中心対称に2カ所ずつ切られている (Fig. 2)。高速回転するものは270から100 Hzで回転する。この回転シャッターにより、X線の空間的な広がりを無視すると5.3から120マイクロ秒の時間幅を持つX線パルスが連続的に得られる。5.3マイクロ秒幅のX線パルスの場合、作り出されるX線パルスの間隔は1.84ミリ秒となる。小スリットを用いてX線のパルス幅が最短の5.3マイクロ秒となる270 Hzで回転させたときに、シャッターは ± 0.3 マイクロ秒程度であった。この回転シャッターはコントローラーが持つ内部クロックおよび外部クロックのどちらにも同期して回せるようになっている。低速回転シャッターは回転周波数を56.7から16.7 Hzの間で段階的に変えられ、得られるX線パルスの幅は136マイクロ秒から10ミリ秒となる。この回転シャッターのクロックは内部のみとなる。一方、回転式ではない高速シャッターはガルバノメータスキャナーを流用したもので、ガルバノシャッターと名付けられている (Fig. 3)。ガルバノシャッターは厚み0.5 mmのタンタル板が回転軸に挟み込むようにして取り付けられており、タンタル板の露出部分の大きさは高さが3 mm、幅4.5 mmとなっている。シャッターの最小開時間は約1.4ミリ秒である。このシャッターを回転シャッターのタイミ

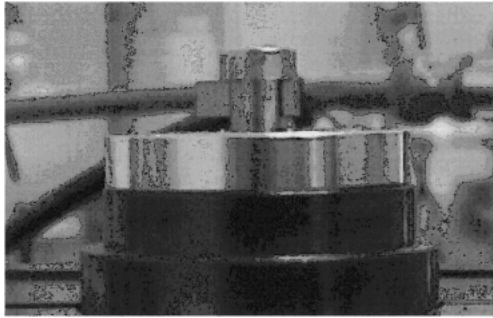


Figure 3. A photograph of Galvano shutter. A blade of galvano shutter is made from tantalum ($h=3$ mm, $w=4.5$ mm, $d=0.5$ mm). Minimum open time of the shutter is about 1.4 ms.

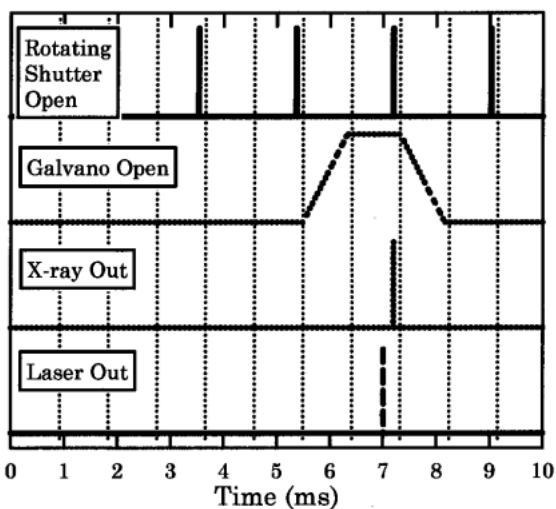


Figure 4. Open timing of a rotating shutter and a galvano shutter.

ングとうまく合わせることで、X線パルスを一だけ取り出している (Fig. 4)。

高速の回転シャッターを用いて10マイクロ秒程度よりも短いX線パルスを作成したときに、蓄積リングのフィリングパターンに由来しX線パルスの強度が揺らぐことが明らかになった。電子が蓄積リングを回るのに4.8マイクロ秒かかる。そうすると6マイクロ秒程度のX線パルスは電子がリングを1.2周する間に作り出されるものとなる (Fig. 5)。したがって、蓄積リングに電子が均等に入っている場合はよいが、不均等に入っている場合には1.2周分のうち0.2周分がフィリングパターンのどの部分からのX線が来るかでX線の強度が変わってしまう。0.2周分ずっとX線が来たり全くX線が来なかったりするようなフィリングパターンも考えられる。このため当初内部クロックのみに同期していた回転シャッターに、外部からクロックを入れられるように改造した。これによりX線パルス幅が4.8マイクロ秒に近い場合には、リングのRFを508 MHz Counterなどにより分周してクロックとして用いるようにした。この結果、フィリングパターンの同じ部

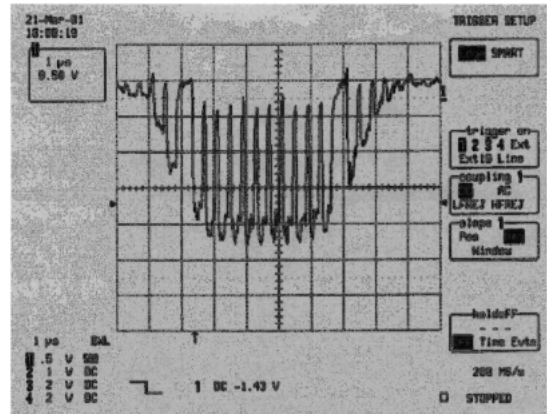


Figure 5. X-ray pulse of minimum width (theoretical width: 5.3 μ s) was measured with PIN photodiode. Filling pattern of the storage ring was 160 bunch train \times (12-1) (The number of bunch is 2436).

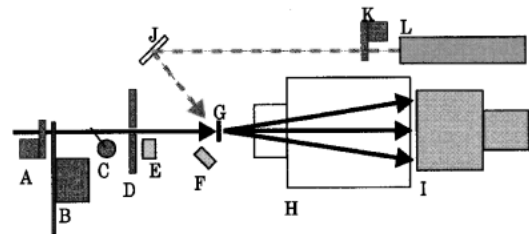


Figure 6. A layout of the measurement system.

分から来るX線を切り出せるようになり、X線強度が安定するようになった。またもう少し長いX線パルスは幅が4.8マイクロ秒の整数倍になるようにして、X線強度が安定になるようにしている。このフィリングパターンの同じ部分からのX線を取り出す技術は、今後導入予定の真空型回転シャッター (回転周波数は1 KHz程度) をもちいて、シングルバンチからのX線を切り出す技術にも適用できる。

レーザーのクロックは回転シャッターのクロックを分周して10 Hz程度にして、さらに遅延を加えることにより作られている。この遅延を変えることにより、レーザーとX線の照射の時間を制御している。実験機器のレイアウト例を示す (Fig. 6)。実験ハッチ内下流側に設置したYAGレーザーからのレーザー光は、直前にあるシャッターにより選択的に一つ取り出されたのち、ミラーではねて試料に照射される。この照射のタイミングは試料近くにおかれたフォトダイオードで記録される。一方、回転シャッター、ガルバノシャッターを通過してきたX線パルスの照射タイミングもスリット直下のフォトダイオードまたはイオン・チャンバーにより記録される。回転シャッターの上流側には、下流の機器のX線損傷防護用にもう一つシャッターがおかれている。この実験でもちいる検出器

は、読み出し速度などの測定上の制約がないため原理的にはどんなタイプの2次元検出器でもよい。これまで筆者らが実験で使用した検出器は、イメージンシファイア付き CCD 検出器 (浜松ホトニクス社製, V5445PG, C4880-10-14A), IP 検出器 (リガク社製, R-axis V ++, R-axis V) などである。イメージンシファイア付き CCD 検出器は、イメージンシファイア部に光学絞りがついているため、絞りを調節する事により入射 X 線量が少ない場合でもダイナミックレンジを有効に利用することができる。空間分解能的には IP 検出器が優れているが、入射 X 線量が少ない場合にはイメージンシファイア付き CCD 検出器が優れていた。

3. ミリ秒時分割実験技術

ミリ秒から数100マイクロ秒の時分割実験では、連続して回折像を記録する従来の時分割手法が利用可能である。これには時分割記録 (こま撮り) のできる X 線検出器が必要である。時分割記録のために BL40XU で現在使われているのは CCD カメラで、用途に応じて2種類用意されている。一つは以前から理研小角散乱ビームライン (BL45XU) で用いられている浜松ホトニクス社製の C4880-80で、640×480ピクセルのフルフレームで36ミリ秒/フレームの時分割測定が可能である。縦方向のピクセル数を減らすことにより時間分解能は向上可能で、640×110ピクセルにすれば13ミリ秒/フレームとなる。このカメラを X 線イメージンシファイアと組み合わせることにより、比較的手軽な時分割実験が行なえる。

それ以上の時間分解能を必要とする実験では、さらに高速の CCD カメラ (浜松ホトニクス社製, C7770) を用いることになる。このカメラはプリズムを使って入射した光を三分割し、三つの CCD で同時に画像を読み出す。三つの CCD は読み出しサイクルがずれているので、一つの CCD に比べて三倍の速度で連続撮影を行なうことが出来る。これによってこの検出器は640×480ピクセルのフルフレームで3.4ミリ秒/フレームの時分割測定が可能である。これは10ビットのデータ精度を持つ CCD カメラとしては世界最高速であろう。このカメラも縦方向のピクセル数を減らせば更に高速の撮影が可能で、640×72ピクセルにすれば0.53ミリ秒/フレームの撮影が出来る。最高は640×18ピクセルで、0.18ミリ秒/フレームである。

C7770は高速読み出しを常に行なっているため、外部トリガで記録を開始することは出来るが、外部からフレームのタイミングを変えることは出来ない。従って細かく実験のタイミングを制御するには、C7770の読み出しタイミングをマスタークロックとして実験を行なう必要がある。これにはいくつかのパルスカウンタを組み合わせる必要があるが、他の機器の制御まで含めると複雑な回路構成となるが、きちんと設計すれば精度よく実験を制御できる。

このように CCD カメラは一般に高速時分割実験を行な

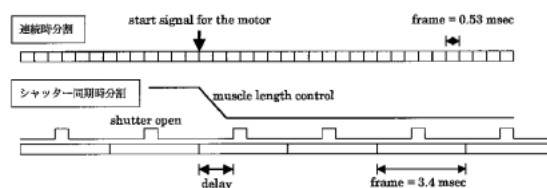


Figure 7. Two types of time-resolved experiments. In the upper protocol (continuous time-resolved experiment), the diffraction pattern is recorded sequentially. In the lower protocol (shutter-synchronized time-resolved experiment), an x-ray shutter is opened at a fixed timing in each frame. The time resolution in the lower protocol is determined by the opening time of the shutter.

おうとすると視野を狭める必要がある。フルフレーム撮影のまま高い時間分解能を得るための方法として、CCD カメラのフレームと同期してシャッターを開けるというテクニックがある (シャッター同期時分割, Fig. 7)。各フレームの中でシャッターの開くタイミング (フレームの切り替わるタイミングに対する遅れ, Fig. 7における“delay”) を変えて実験を繰り返せば、最終的に連続時分割と同じデータを得ることが可能である。この場合には時間分解能は CCD カメラのフレームレートではなく、シャッターの開時間で決まるので、原理的には数マイクロ秒までの時間分解能が得られる。各フレームの同一の部分でシャッターを開くには、CCD カメラのフレームタイミング信号をクロックとして回転シャッターを回せばよい。シャッター同期時分割は実験が繰り返せることを前提とした方法ではあるが、実験が完全に再現できなくてもデータに適当な補正を行なえば応用範囲はかなり広いであろう。

Fig. 7 は筋肉の時分割実験におけるタイミングの図で、上記の連続時分割実験とシャッター同期時分割の両方の場合を示してある。電気刺激で収縮中の筋肉の長さを変えて変えたときの X 線回折像の変化を記録するための実験で、モーター制御信号は CCD のフレームタイミング信号と同期させている。連続時分割実験ではこの前後の回折像を連続的に記録するが、シャッター同期時分割では飛び飛びにしか回折像を記録しないので、“delay”を変えて何度も実験を繰り返す必要がある。しかし前者ではピクセル数の制限から回折像の一部しか記録できないのに対し、後者ではフルフレームの画像を得られるという特長があり、複数の反射の強度変化の時間経過を比較する場合には後者が用いられることが多い。

4. まとめ

BL40XU で行われている時分割測定は、上述したようなマイクロ秒領域の時分割とミリ秒領域の時分割に分けられる。現在時分割実験が行われている系は、マイクロ秒では紫膜 (光受容蛋白質バクテリオロドプシンの2次元結晶)、時分割ラウエ法を用いた蛋白質結晶構造解析、ミリ秒では筋肉、生体試料ではないが高分子などがある。さら

に今後は蛋白質溶液散乱の測定系も立ち上げていく予定である。これまでに行われた紫膜の実験では、それまでに行われた測定の時間分解能を大きく越えた時間領域での測定が可能となり、構造遷移や大きな構造変化の立ち上がりなどの情報が得られつつある。また筋肉の測定ではそれまで変化すると思われていなかった微弱な反射の変化もとらえられている。BL40XUの時分割測定システムは非常に強い強度のX線を用いる特殊なものであるが、試料に合う測定系を構築すれば、他の測定系では得られないような情報が得られるのではないかと考えている。

今後、開時間0.5マイクロ秒程度、回転周波数1 KHz程度の真空型回転シャッターを導入する予定である。これにより蓄積リングのフィリングパターンがハイブリッドモード(シングルバンチ+マルチバンチ)時にシングルバンチ

からのX線を取り出すことが可能となる。したがって時間分解能が現在の5マイクロ秒程度から、最高でシングルバンチ幅(100ピコ秒)程度となる。光を吸収する系の反応初期過程の研究に大いに役立つであろうと考えている。

参考文献

- 1) K. Inoue, T. Oka, T. Suzuki, N. Yagi, K. Takeshita, S. Goto and T. Ishikawa: Nucl. Instr. and Meth. **A 467-468**, 674 (2001).
- 2) 井上勝晶, 岡 俊彦, 鈴木 拓, 八木直人: SPring-8 利用者情報誌 **5**, 189 (2000).
- 3) 桜井健次: SPring-8 利用者情報誌 **6**, 35 (2001).
- 4) T. Hara, T. Tanaka, T. Seike, T. Bizen, X. Marechal, T. Kohda, K. Inoue, T. Oka, T. Suzuki, N. Yagi and H. Kitamura: Nucl. Instr. and Meth. **A 467-468**, 165 (2001).